

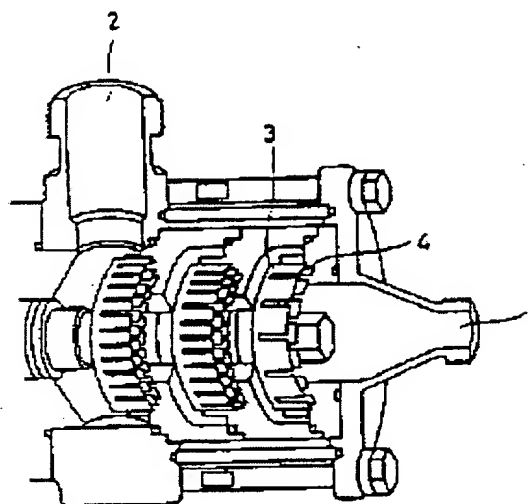
**PRODUCTION OF POLYMERIZED TONER FOR ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPMENT**

**Patent number:** JP2032363  
**Publication date:** 1990-02-02  
**Inventor:** NAKAMURA TATSUYA; others: 02  
**Applicant:** CANON INC  
**Classification:**  
- **international:** G03G9/087  
- **europaen:**  
**Application number:** JP19880180241 19880721  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2032363**

**PURPOSE:** To produce the toner which is homogeneous and has a sharp grain size distribution with a smaller amt. of the dispersion stabilizer to be used by adopting the stage in which the liquid dispersion flows in the spacing between a rotor and stator which are single-layered or multi-layered comb tooth-shaped eccentric rings from the inner side of the stator toward the outer side of the stator to a granulation process.

**CONSTITUTION:** The liquid dispersion contg. a preliminarily dispersed monomer compsn. is supplied to an injection port 1 and flows from the inner side to the outer side in the part where the rotor 4 and the stator 3 having the comb tooth shape are combined except the slight spacing left by the difference between the inside and outside diameters. The liquid dispersion is subjected to shearing at this time. The liquid dispersion is sent to a discharge port 2 after this state is repeated a number of times. As a result, the monomer compsn. particles which are coarse by the preliminary dispersion state receive the sufficient shearing force and are pulverized. The toner having the sharp grain size distribution is obtd. with good productivity at a low cost.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-32363

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 03 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月2日

7265-2H G 03 G 9/08 384

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 静電荷現像用重合トナーの製造方法

⑯ 特 願 昭63-180241

⑰ 出 願 昭63(1988)7月21日

⑱ 発 明 者	中 村 達 哉	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	田 川 玲 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	森 裕 美	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄		

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷現像用重合トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

重合性単量体及び着色剤を少なくとも含有する単量体系を水系媒体中に予備分散する工程と懸濁粒子を造粒する工程と、得られた懸濁粒子を重合する工程を含む重合トナーの製造方法において該造粒工程が一層または多層の歯歯型同心リングである回転子及び固定子の間隙を回転子内側から固定子外側方向へ流れる工程であることを特徴とする重合トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電写真法、静電印刷法等の画像形成方法における静電荷像を現像するためのトナーの製造法に関し、さらに詳しくは効率良く粒度分布のシャープな粒子を形成するための造粒工程を有する懸濁重合法による改善された

静電荷像現像用重合トナーの製造法に関する。

〔従来技術〕

電気的、磁氣的潜像等を顕像化するトナーは、画像を形成し、記録する種々のプロセスに用いられている。

このような画像形成プロセスの1つである電子写真法としては、例えば米国特許第2,297,881号明細書等に記載されている如く多数の方法が知られている。この電子写真法においては、一般には、光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像してトナー画像を形成し、必要に応じて紙等の転写材にこのトナー画像を転写した後、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気等を用いて、トナー画像を該転写材等に定着することにより、複写物を得る。また、トナーを用いて現像する方法、あるいはトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来、上記の目的に用いるトナーは、一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を溶解、混合し、着色剤を均一に分散させた後、微粉砕、分級することにより、所望の粒径を有するトナーとして製造されて来た。

この製造方法（粉砕法）によれば、かなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば、樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に使用可能な製造装置で微粉砕し得るものでなくてはならない。この要請から、樹脂着色剤分散体を十分に脆くせざるを得ないためこの分散体を実際に高速で微粉砕する際に、広い粒径範囲の粒子群が形成され易く、特に比較的大きな割合の過度に微粉砕された粒子が、この粒子群に含まれるという問題が生ずる。さらに、このように高度に脆性の材料は、複写機等において実際に現像用を使用する際さらに微粉砕化ないし粉化を受け易い。

また、この粉砕法においては、磁性粉ないし着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ均一に分散するこ

とは困難であり、この固体微粒子の分散の度合いによっては、かぶりの増大、画像濃度の低下の原因となるため、この分散の程度に十分な注意を払わなければならない。また、着色樹脂微粉体の破断面に着色剤が露出することにより、トナー現像特性の変動が生ずる場合もある。

一方、これらの粉砕法によるトナーの問題点を克服するため、懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている（特公昭36-10231号公報等）。この懸濁重合法においては重合性単量体及び着色剤（さらに、必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散造粒し、同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

この懸濁重合法では、機械的粉砕工程を含まないため粉砕法に見られるような粉砕時に起因する不都合は生じない。

分散、造粒に使用する装置としては、T.K.ホモミキサー（特殊機化工業社製）が挙げられる。該装置は、バッチ式で、バッチ内の液を対流させながら高剪断力を加えるという性格上、造粒効率が悪く、造粒に長時間を要する。また、長時間処理を行なうことから微粒子も生成しやすくなる。

また、連続処理が可能な装置として、T.K.ホモミックスラインフロー（特殊機化工業社製）があるが、これも上記の理由、すなわち、造粒効率が悪いことから、パス回数を増やす必要があり、よって造粒に長時間を有する。

また、異処理物処理（色替え）のための洗浄の煩雑さ等のため、スケールアップを考えたとき、十分に満足できるものではない。

【問題点を解決するための手段及び作用】

本発明者等は、上記問題点を解決すべく、造粒工程に新規な高剪断力機能を有する造粒方法を検討し、本発明に到達したのである。

本発明の方法は、懸濁重合法による静電荷像現像用トナー製造において、乾式トナーを効果的に

製造する方法であり、

分散安定剤の使用量が少なく且つ均質でシャープな粒度分布を有するトナーの製造方法であり、さらに低コストで生産性の良いトナーの製造方法である。

すなわち、本発明は、重合性単量体及び着色剤を少なくとも含有する単量体系を水系媒体中に予備分散する工程と懸濁粒子を造粒する工程と、得られた懸濁粒子を重合する工程を含む重合トナーの製造方法において該造粒工程が一層または多層の歯車型同心リングである回転子及び固定子の間隙を回転子内側から固定子外側方向へ流れる工程であることを特徴とする重合トナーの製造方法である。

本発明の製造方法における造粒工程に使用される造粒手段としては、特許原製作所製の高能率分散機エバラマイルダー、また、西ドイツ・コルマ社製の高能率分散装置DISHOの如き装置が例示される。前者、エバラマイルダーを造粒手段として使用した場合を例にして第1図を参照しながら本

(3)

発明をより詳細に説明する。

先ずスチレンの如き重合性単量体、銅フタロシアニンブルーの如き着色剤、重合開始剤等を含有する単量体組成物をシリカ微粉末の如き分散安定剤が存在する液状分散媒体中で高剪断力攪拌式混合機の如き分散手段で予備分散して予備造粒する。予備造粒された単量体組成物の粒子は、粒子表面に分散安定剤が存在していることにより攪拌手段による攪拌を停止した後においてもしばらくは、粒子状態を維持している。

予備分散された単量体組成物を含有する分散液を一般に使用されるポンプにて1~10kg/min、好ましくは3~7kg/minの吐出量で高能率分散機エバラムイルダー（鶴屋原製作所製）に供給する。注入口1に供給された分散液は歯面型をした回転子4、及び固定子3が内・外径差により互いにわずかな間隙を残して組み合わさっている部分を内側から外側へ流れる時、剪断を受ける。この工程を何度か繰り返した後、分散液は排出口2へ送られる。

好ましくは40~70℃に調整されていることが好ましい。

分散液においては、単量体組成物100重量部に対して、液状分散媒体が200~1000重量部存在することが好ましく、分散安定剤は液状分散媒体を基準にして0.2~5重量%、好ましくは0.4~2重量%使用されるのが好ましい。

単量体組成物の液状分散媒体中への予備分散は、T.R.式ホモミキサーの如き高剪断力混合機を使用しておこなわれる。予備分散は、1~50分間おこなえば良い。単量体組成物はこの段階で既に重合開始剤を含有していても良い。また、造粒工程終了後に重合温度に調整された単量体組成物粒子を含有する液状媒体中へ重合開始剤を添加することによって、懸濁重合反応をおこなっても良い。

従来法で多用されている高剪断力攪拌混合装置を使用して単量体組成物粒子を生成した場合と比較して、本発明は、約1~10μmの平均重量粒径を有する同一粒径の単量体組成物粒子を40~80%程

この結果、予備分散工程により粗大であった単量体組成物粒子は充分な剪断力を受けることにより微粒子化される。回転子と固定子の組み合わせは所望する粒径により変わるが効率良く剪断力を加えるには通常、注入口側より歯数の少ない粗歯、中間歯、歯数の多い精細歯の順である。

また、場合によっては、粗歯、精細歯、精細歯という組み合わせもある。

本装置により1~10μmの粒径の単量体組成物粒子を生成する場合は、単量体組成物の粘度、分散安定剤の量等で変動するが、粒径の均質化を図るためには、通常2~10回の造粒工程を反復することが好ましい。

造粒工程時の液温は、単量体組成物が粘度10~1万cps、好ましくは10~5千cpsになる温度に調整すると、単量体組成物粒子の粒径を1~10μmにすることができ、最終的には重量平均粒径1~10μmの現像用トナーを製造し得る。液状分散媒体としては通常、水または水を主成分とする水性媒体を使用するので、分散液の液温は、20~80℃、

度の分散安定剤の使用量で造粒することが可能である。

また、装置の洗浄等メンテナンスが非常に容易である。

本発明で使用される重合性単量体は、 $\text{CH}_2=\text{C}<$ 基を有するモノマーであり、以下のモノマーがあげられる。すなわち、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、等のスチレンおよびその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン、不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルなどのビニルエステル

(4)

類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのメタクリル酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；n-ビニルピロール、n-ビニルカルバゾール、n-ビニルインドール、n-ビニ

ルピロリドンなどのn-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体などがあり、これらを単独ないし混合して使用しうる。中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独または他のモノマーと混合して重合性単量体として使用することが現像特性および耐久性の点で好ましい。

単量体組成物には熱圧ローラー定着における定着性および耐オフセットを改善するためにパラフィンワックスの如きワックス類、低分子量ポリエチレン及び低分子量ポリプロピレンの如き低分子量ポリオレフィン等の離型性を有する低軟化点化合物を加えることが好ましい。その場合、添加量は重合性単量体100重量部に対して1～100重量部である。

低軟化点化合物としては、パラフィン、ワックス、低分子量ポリオレフィン、芳香族基を有する変性ワックス、脂環基を有する炭化水素化合物、天然ワックス、炭素数12以上の長鎖炭化水素類

[ $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{n-1}$  又は  $-(\text{CH}_2)_n-$ ] 以上の脂肪族炭素鎖]を有する長鎖カルボン酸、そのエステル等を例示し得る。異なる低軟化点化合物を混合して用いても良い。具体的には、パラフィンワックス（日本石油製）、パラフィンワックス（日本精細製）、マイクロワックス（日本石油製）、マイクロクリスタリンワックス（日本精細製）、硬質パラフィンワックス（日本精細製）、PE-130（ヘキスト製）、三井ハイワックス110P（三井石油化学製）、三井ハイワックス220P（三井石油化学製）、三井ハイワックス880P（三井石油化学製）、三井ハイワックス210P（三井石油化学製）、三井ハイワックス320P（三井石油化学製）、三井ハイワックス410P（三井石油化学製）、三井ハイワックス420P（三井石油化学製）、ハイレップT-100X（三井石油化学製）、ハイレップT-200X（三井石油化学製）、ハイレップT-300X（三井石油化学製）；ペトロジン80（三井石油化学製）、ペトロジン100（三井石油化学製）、ペトロジン120（三井石油化学製）、タックエースA-100（三井

石油化学製）、タックエースF-100（三井石油化学製）、タックエースB-80（三井石油化学製）、変性ワックスJC-1141（三井石油化学製）、変性ワックスJC-2130（三井石油化学製）、変性ワックスJC-4020（三井石油化学製）、変性ワックスJC-1142（三井石油化学製）、変性ワックスJC-5020（三井石油化学製）；密ロウ、カルナバワックス、モンタンワックス等を挙げることができる。

重合性組成物中には、架橋重合体を生成するために次のような架橋剤を存在させて懸濁重合してもよい。特に、単量体組成物中に重合体、共重合体または硬化ゴムを添加しない場合には、特に添加した方が好ましい。

ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート、ネオペン

チルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ジブロムネオペンチルグリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリルなど、一般の架橋剤を適宜用いることができる。

これら架橋剤は、使用量が多いと熱で熔融しにくくなり熱定着性、または熱圧定着性が劣ることとなる。また使用量が少ないとトナーとして必要な耐ブロッキング性、耐久性などの性質が悪くなり、熱ロール定着において、トナーの一部が紙に完全に固着しないでローラー表面に付着し、次の紙に移るといったオフセット現象を防ぐことができにくくなる。故に、これらの架橋剤の使用量は、重合性単量体を基準に対して0.001～15重

(5) 量% (より好ましくは0.1～10重量%) で使用するのが良い。

単量体組成物は着色剤を含有しており、着色剤としては従来より知られている染料、顔料、カーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラックの如き顔料が使用可能である。着色剤は、重合性単量体を基準にして0.1～30%含有される。トナー中には必要に応じて荷電制御剤、流動性改質剤を添加(内添)しても良い。荷電制御剤および流動性改質剤はトナー粒子と混合(外添)して用いても良い。荷電制御剤としてはカルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、合金系染料、ニグロシン等がある。流動性改質剤または潜像担持体(感光体)表面のクリーニング補助剤としてはコロイダルシリカ、脂肪酸金属塩などがある。またトナー粒子相互の凝集を防止して流動性を向上するために、テフロン微粉末またはステアリン酸亜鉛粉末のような流動性向上剤を配合してもよい。

磁性重合トナーを生成するには、単量体組成物に磁性粒子を添加する。この場合、磁性粒子は着色剤の役割をもかねている。本発明に用い得る磁性粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、例えば鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、マグヘマイト、フェライトなどの合金や化合物の粉末があげられる。粒径が0.05～5 $\mu$ m、好ましくは0.1～1 $\mu$ mである磁性微粒子が用いられる。小粒径トナーを生成する場合には0.8 $\mu$ m以下の磁性粒子を使用することが好ましい。この磁性粒子の含有量は単量体組成物100重量部に対して、10～80重量部、好ましくは20～50重量部が良い。また、これら磁性微粒子はシランカップリング剤、チタンカップリング剤、等の処理剤あるいは適当な反応性の樹脂等で処理されていても良い。この場合磁性微粒子の表面積、表面に存在する水酸基の密度にもよるが、5重量%以下(好ましくは0.1～3重量%)の処理量で十分な重合性単量体への分散性が得られ、トナー物性に対しても悪影

響を及ぼさない。また親油性磁性粒子と親水性磁性粒子を混合して使用しても良い。

本発明者らの知見によれば、水溶性の重合開始剤を使用した場合、生成される重合トナーは耐湿性が低下し、高温高湿時における現象特性および耐ブロッキング性が劣化してしまうので、環境特性に優れた重合トナーを製造するためには実質的に非水溶性の重合開始剤を使用することが好ましい。

本発明に使用される重合開始剤は、実質的に非水溶性である事が上述の如く好ましい。本発明における実質的に非水溶性の重合開始剤とは、室温にて水100gに対して1g以下の溶解度を有するものであり、好ましくは水100gに対して0.5g以下、特に好ましくは水100gに対して0.2g以下の低溶解度を有するものである。水100gに対して1g以上の溶解度を有する場合には、重合終了後に重合トナー粒子表面に残存する重合開始剤の分解生成物が、重合トナーの耐湿性を低下させるので好ましくない。また、本発明で使用する重

(6)

合開始剤は重合性単量体に可溶であり、通常使用する量範囲（単量体100重量部に対して重合開始剤1～10重量部）では良好に重合性単量体に溶解する溶解特性を有する。重合開始剤として、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の如きアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キュメンハイドロパーオキシド、2,4-ジクロリルベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドの如き過氧化物系重合開始剤が挙げられる。本発明の製造方法において、重合開始剤は重合温度（通常50℃以上）と同等またはそれ以下の融点を有するものが好ましい。また、重合体の分子量および分子量分布を調節する目的でまたは反応時間を調節する目的等で

二種類またはそれ以上の重合開始剤を混合して使用することも好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合単量体100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部である。0.1重量部以下では、各単量体組成物粒子へ均等に十分な量の重合開始剤を分散または付与することが困難であり、20重量部以上では多過ぎて重合生成物の分子量が低くなり過ぎるとともに重合反応が不均一に発生する傾向が高まる。

懸濁重合反応は、通常重合温度50℃以上でおこなわれ、重合開始剤の分解速度を考慮して上限温度が設定される。設定重合温度が高すぎると、重合開始剤が急激に分解されてしまうので好ましくない。

形成された単量体組成物粒子が所定粒度を有していることを確認した後に、該粒子を含む水性媒体の液温（例えば55～70℃）を調節して重合反応をすすめる。

また、単量体の組成物に添加剤として使用する

重合性単量体に溶解する極性基を有する極性重合体、極性共重合体または硬化ゴムを添加して重合性単量体を重合すると好ましい重合トナーを得ることができる。極性重合体、極性共重合体または硬化ゴムは、重合性単量体100重量部に対して0.5～50重量部、好ましくは1～40重量部を添加するのが良い。0.5重量部以下では、充分な類似カプセル構造をとることが難しく、50重量部以上では、重合性単量体の量が不足して重合トナーとしての特性が低下する傾向が強くなる。極性重合体、極性共重合体または硬化ゴムを加えた重合性単量体組成物を該極性重合体と逆荷電性の微粉末分散安定剤を分散せしめた水性媒体の水相中に懸濁させ、重合させることが好ましい。即ち、重合性単量体組成物中に含まれるカチオン性またはアニオン性重合体、カチオン性またはアニオン性共重合体またはアニオン性硬化ゴムは、水性媒体中に分散している逆荷電性のアニオン性またはカチオン性の微粉末分散安定剤とトナーとなる粒子表面で静電的に引き合い、粒子表面を微粉末分散

安定剤が覆うことにより粒子同志の合一を防ぎ、安定化せしめると共に、添加した極性重合体、極性共重合体または硬化ゴムがトナーとなる粒子表面部に集まるため、一種の殻のような形態となり、得られた粒子は擬似的なカプセル構造を有するようになる。そして、粒子表面部に集まった比較的高分子量の極性重合体、極性共重合体または硬化ゴムは、ブロッキング性、現像性、荷電制御性、耐摩耗性等の優れた性質を付与する。本発明に使用し得る極性重合体（極性共重合体及び硬化ゴムを包含する）及び荷電性を有する分散剤の一部を以下に例示する。尚、極性重合体はGPCで測定した重量平均分子量が5,000～500,000のもので重合性単量体に良好に溶解し、耐久性も有するので好ましく使用される。

(1) カチオン性重合体としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等含窒素単量体の重合体、スチレンと該含窒素単量体との共重合体もしくはスチレン、不飽和カルボン酸エステル等と該含窒素単量

体との共重合体がある。

(B) アニオン性重合体としてはアクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸等の不飽和カルボン酸、不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸の無水物の重合体またはスチレンと該単量体との共重合体がある。また、珪化ゴムもアニオン性重合体として使用され得る。

分散安定剤としては、水性媒体の加き液状媒体中で単量体組成物粒子を分散安定化する能力を有し、水に難溶性の無機微粉末が好ましい。水性媒体中への分散剤の添加量は水を基準として0.1～50重量%（好ましくは1～20重量%）添加するのが良い。

(iii) アニオン性分散剤としては、アエロジル®200、®300（日本アエロジル社製）、ニブシールE-220A（日本シリカ製）、ファインシールT-32（徳山曹達製）等のコロイダルシリカがある。

(iv) カチオン性分散剤としては酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カップリング剤処理に

よるアミノアルキル変性コロイダルシリカ等の親水性正帯電性シリカ微粉末等がある。

尚、本発明の製造方法においては、分散安定剤は必要であるが、必ずしも極性重合体及びそれと液状媒体中で逆帯電性を有する微粉末分散安定剤を使用する必要はない。

また、適当な安定化剤、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルハイドロプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、のナトリウム塩、ポリアクリル酸及びそれらの塩、デンプン、ガムアルギン酸塩、ゼイン、カゼイン、リン酸三カルシウム、タルク、硫酸バリウム、ベントナイト、水酸化アルミニウム、水酸化第2鉄、水酸化チタン、水酸化トリウム等のいずれか1種または混合物を水性媒体に本発明の製造方法に懸濁剤を与えない程度に含有されたものも使用しても良い。

また、前記無機分散安定剤の均一な分散のために、界面活性剤を本発明の製造方法に懸濁剤を与

えない程度に使用してもよい。これは上記分散安定化剤の所期の作用を促進するためのものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4'-ジアゾビス-β-ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム、その他を挙げることができる。しかしながら、親水性の有機安定剤または界面活性剤を使用した場合には、重合トナーの耐湿性が低下することに留意する必要がある。

単量体組成物中の極性重合体または珪化ゴムの極性基のイオン化を高めるために塩酸の加きプレンステッド酸を水性媒体へ添加することも好ましい。特に、塩酸の加き、プレンステッド酸を水性媒体中に添加することは、アニオン性重合体、アニオン性共重合体または珪化ゴムの効果をより高める上で、有効である。

反応終了後、通常の方法で後処理して重合トナー粒子を得る。例えば、生成した重合体粒子を洗浄、分散安定剤を除去して後、ろ過、デカンテーション、遠心分離等の加き適当な方法により回収し乾燥することにより重合トナーが得られる。

本発明の製造方法で得られた重合トナーは、公知の乾式静電荷像現像法に適用できる。例えば、カスケード法、磁気ブラシ法、マイクロトーニング法、二成分ACバイアス現像法などの二成分現像法；導電性一成分現像法、絶縁性一成分現像法、ジャンピング現像法などの磁性トナーを使用する一成分現像法；粉末露法およびファークラシ



(8)

法：トナー担持体上に静電気的力によって保持されることによって現像部へ搬送され、現像される非磁性一成分現像法；電界カーテン法により現像部へ搬送され現像される電界カーテン現像法などに適用可能である。

## 【実施例】

以下実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。尚、以下の配合における部数はすべて重量部である。

## 実施例 1

イオン交換水 24,000部 に アーアミノプロピルトリメトキシシラン 7.5 部を加え、さらにアエロジル #200 (日本アエロジル製) 150 部を加えた後、70℃に加熱し T.K.ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて 3,000rpm で 15 分間分散させた。さらに 1/10N-塩酸を加え、系内 pH 6 とした。

スチレン	3,400部
2-エチルヘキシルアクリレート	800部
炭化ゴム アルベックス CK-450 (ヘキスト製)	40部

時間 70℃ の条件で攪拌し重合を完了せしめた。

その後、冷却しこれに水酸化ナトリウムを加え、分散安定剤であるアエロジル #200 を溶解させ、伊過、乾燥を行なって重合トナーを得た。得られたトナーの粒度をコールターカウンター (アパーチャー径 100μm) で測定したところ、体積平均粒径は 9.4μm でシャープな粒度分布を有していた。このトナーの鉄粉 (200/300メッシュ) に対するブローオフ法による摩擦帯電量 (トリボ値) は -19.5μC/g であった。また、光学顕微鏡を用い目視で観察したところ着色剤 (銅フタロシアニンブルー) の分散性は良好で透明粒子はほとんど認められなかった。

## 実施例 2

実施例 1 において使用した中間歯の 1 つを精緻歯 (1 組の回転子及び固定子が各々 3 段で歯数が 28 枚のもの) とした以外は同様に操作を行なって重合トナーを得た。得られたトナーの粒度をコールターカウンター (アパーチャー径 100μm) で測定したところ体積平均粒径は 7.4μm でシャープな粒

度分布を有していた。このトナーの鉄粉 (200/300メッシュ) に対するブローオフ法による摩擦帯電量 (トリボ値) は -23.2μC/g であった。また、光学顕微鏡を用い目視で観察したところ着色剤 (銅フタロシアニンブルー) の分散性は良好で透明粒子はほとんど認められなかった。

実施例 3

ジ-tert-ブチルサリチル酸	80部
アルミニウム錯体	
銅フタロシアニンブルー	400部
パラフィンワックス T-550 (大成興産製)	840部

上記処方の成分を容器中で 70℃ に加熱し、T.K.ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて 3,000rpm で 5 分間溶解、分散して単量体組成物とした。さらに 70℃ に保持しながら開始剤 V-801 (和光純薬製) 200 部を加えて溶解し単量体組成物を調整した。

前記で得た分散液中に、上記単量体組成物を投入し、70℃ で T.K.ホモミキサーにて 3,000rpm で分散しつつ、これを同速 15m/sec になるよう調整した回転数 (5,000rpm) のエバラマイルダー (鋼荏原製作所製) にポンプにて吐出量 3 kg/min で供給した。なお、本装置に用いた固定子及び回転子は、1 組の回転子及び固定子が各々 1 段で歯数が 10 枚である粗歯 1 組、1 組の回転子及び固定子が各々 3 段で歯数が 28 枚である中間歯を 2 組である。この造粒工程を 3 回行なった後、パドル攪拌器で 10

度分布を有していた。このトナーの鉄粉 (200/300メッシュ) に対するブローオフ法による摩擦帯電量 (トリボ値) は -23.2μC/g であった。また、光学顕微鏡を用い目視で観察したところ着色剤 (銅フタロシアニンブルー) の分散性は良好で透明粒子はほとんど認められなかった。

## 実施例 3

スチレン	3,420部
カーボンブラック (リーガル 400R (キャボット社製))	584部
アルミニウムカップリング剤 (AL-X (味の素社製))	18部

上記処方を 70℃ に加熱した超音波分散器 (日本紡織製作所製、RUS-300、同波数 20KHz、出力 30W) で 15 分間分散しカーボンブラックの疎水化処理を行なった。

次に、

上記処理液	4,000部
2-エチルヘキシルアクリレート	800部
パラフィンワックス T-550 (大成興産製)	840部

(9)

開始剤 V-801 (和光純薬製)	200部
架橋剤 MK-エステル20 (新中村化学製)	80部
スチレン-ジメチルメタクリレート	40部
共重合体 (モノマー比9:1, $\bar{M}_n=20,000$ )	

を添加して70℃に加温、溶解または分散し単量体系を調整した。

別途、アエロジル#200 (日本アエロジル製) 200部を水24,000部に分散した水系分散液の入っている40Lのステンレス容器中に上記単量体組成物を投入し、以下実施例1と同様にして重合トナーを得た。

得られたトナーの粒度をコールターカウンター (アパーチャー径100 $\mu$ m)で測定したところ体積平均粒径は10.5 $\mu$ mでシャープな粒度分布を有していた。このトナーの鉄粉 (200/300メッシュ) に対するブローオフ法による摩擦帯電量 (トリボ値) は+12.3 $\mu$ C/gであった。また、光学顕微鏡を用い目視で観察したところカーボンブラックの分散性は良好で透明粒子はほとんど存在しなかった。

比較例1

前記で得た分散液中に、上記単量体組成物を投入し、70℃でT.K.ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて8,000rpm (周速15m/sec) で1時間攪拌し、単量体組成物を造粒した。以下、実施例1と同様にして重合トナーを得た。

得られたトナーの粒度をコールターカウンター (アパーチャー径100 $\mu$ m)で測定したところ、実施例1と比較して微粒子の多い粒度分布を有し、体積平均粒径は11.5 $\mu$ mとなった。このトナーの鉄粉 (200/300メッシュ) に対するブローオフ法による摩擦帯電量 (トリボ値) は-18.1 $\mu$ C/gであった。

〔発明の効果〕

以上の様に、本発明の方法は低コストで生産性が良く、しかもシャープな粒度分布を有するトナーを得る事ができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法の造粒工程に使用する装置の一例を示す図面である。

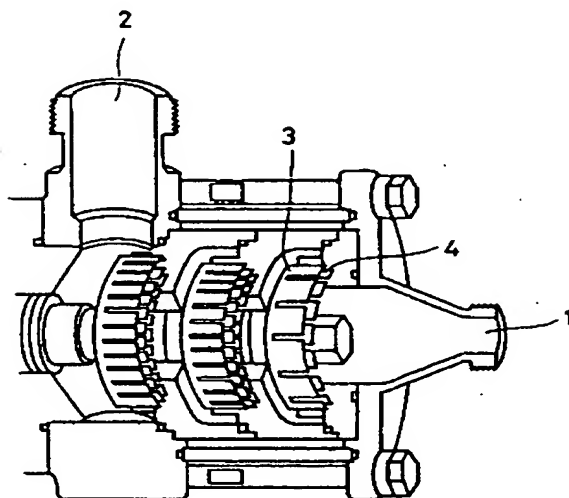
出願人 キヤノン株式会社  
代理人 豊田 善雄

イオン交換水1,200部に $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン0.5部を加え、さらにアエロジル#200 (日本アエロジル製) 10部を加え、70℃でT.K.ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて3,000rpmで15分間分散させた。さらに1/10N-塩酸を加え、系内pH6とした。

スチレン	170部
2-エチルヘキシルアクリレート	30部
硬化ゴム アルベックスCK-450 (ヘキスト社製)	20部
ジ-tert-ブチルサリチル酸 アルミニウム錯体	3部
銅フタロシアニンブルー	20部
パラフィンワックスT-550 (大成興産製)	32部

上記処方の成分を容器中で70℃に加温し、T.K.ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて3,000rpmで5分間溶解分散して単量体混合物とした。さらに70℃に保持しながら開始剤V-801 (和光純薬製) 10部を加えて溶解し単量体組成物を調整した。

第1図



- 1 : 注入口
- 2 : 排出口
- 3 : 固定子
- 4 : 回転子